

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-080181

(43)Date of publication of application : 26.03.1999

(51)Int.Cl.

C07F 9/94

C01G 33/00

C01G 35/00

H01B 3/00

H01B 3/12

(21)Application number : 09-252926

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &  
TECHNOL

(22)Date of filing : 01.09.1997

(72)Inventor : KATO KAZUMI  
SANDEEP KUMAR D(54) PRODUCTION OF PRECURSOR FOR THIN FILM OF BISMUTH-BASED LAMINAR PEROVSKITE  
COMPOUND FERROELECTRIC SUBSTANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a Sr-Bi-Ta or Nb-based compound  
alkoxide controlled in the structure of atomic arrangement.SOLUTION: This method for producing a Sr-Bi-Ta or Nb-based compound alkoxide having a Sr:Bi:Ta  
or Nb ratio of 1:2:2 (metal atom ratio) and controlled in the structure of the atomic arrangement  
comprises reacting a Bi alkoxide [Bi(OR)<sub>3</sub>] with a Sr alkoxide [Sr(OR)<sub>2</sub>] prepared from Sr metal in an  
alcohol, and subsequently reacting the produced Sr-Bi double alkoxide [Sr[Bi(OR)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>] with a Ta  
alkoxide [Ta(OR)<sub>5</sub>] or Nb alkoxide [Nb(OR)<sub>5</sub>] (R is a hydrocarbon group). The compound alkoxide is  
used to produce a bismuth-based laminar perovskite ferroelectric substance thin film.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection][Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2967189

[Date of registration] 20.08.1999

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80181

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

C 0 7 F 9/94

C 0 7 F 9/94

C 0 1 G 33/00

C 0 1 G 33/00

A

35/00

35/00

B

C

H 0 1 B 3/00

H 0 1 B 3/00

H

審査請求 有 請求項の数 6 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-252826

(71) 出願人 000001144

上策技術院長

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月1日

東京都千代田区豊が岡 1丁目3番1号

(72) 発明者 加藤 一夫

愛知県愛知郡東郷町和合ヶ丘 2丁目15番地の3

特許法第30条第1項適用申請有り 1997年3月2日 発行の「Abstracts and Program 9th International Symposium on Integrated Ferroelectrics」に発表

(72) 発明者 サンディップ クマール デイ

アメリカ合衆国アリゾナ州テンピ 郵便番号85287-6006 アリゾナ州立大学 化学、生物及び材料工学部内

(74) 指定代理人 上策技術院名古屋工業技術研究所長

(54) 【発明の名称】 ビスマス系層状ペロブスカイト化合物強誘電体薄膜用前駆体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ビスマス系層状ペロブスカイト化合物強誘電体薄膜用前駆体の製造方法を提供する。

【解決手段】 Sr金属から調製したSrアルコキシド (Sr (OR)<sub>2</sub>) をアルコール中でBiアルコキシド (Bi (OR)<sub>3</sub>) と反応させて、Sr-BiダブルアルコキシドSr (Bi (OR)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を生成させ、次いで、これをTaアルコキシドTa (OR)<sub>5</sub>又はNbアルコキシドNb (OR)<sub>5</sub>と反応させることを特徴とする原子配列の構造制御されたSr:Bi:Ta又はNb=1:2:2 (金属原子比) のSr-Bi-Ta又はNb系複合アルコキシドの製造方法、その複合アルコキシド、及び当該複合アルコキシドを用いたビスマス系層状ペロブスカイト強誘電体薄膜の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Sr金属から調製したSrアルコキシド( $\text{Sr}(\text{OR})_2$ )をアルコール中でBiアルコキシド( $\text{Bi}(\text{OR})_3$ )と反応させて、Sr-Biダブルアルコキシド $\text{Sr}[\text{Bi}(\text{OR})_2]$ を生成させ、次いで、これをTaアルコキシド $\text{Ta}(\text{OR})_5$ 又はNbアルコキシド $\text{Nb}(\text{OR})_5$ と反応させることを特徴とする原子配列の構造制御された $\text{Sr}:\text{Bi}:\text{Ta}$ 又は $\text{Nb}=1:2:2$ (金属原子比)の $\text{Sr}-\text{Bi}-\text{Ta}$ 又は $\text{Nb}$ 系複合アルコキシドの製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の複合アルコキシドをモル比 $1/18 \sim 1/6$ の水を用いて加水分解することと特徴とする目的の薄膜の結晶構造の副格子と同じ原子配列に構造制御された $\text{Sr}-\text{Bi}-\text{Ta}$ 又は $\text{Nb}$ 系薄膜用前駆体複合アルコキシド溶液の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の $\text{Sr}-\text{Bi}-\text{Ta}$ 又は $\text{Nb}$ 系複合アルコキシドの溶液又は請求項2記載の前駆体複合アルコキシド溶液を用いて、ディップコーティング又はスピンコーティングなどのコーティング法や印刷法により、金属、酸化物単結晶、セラミックス、又はガラスなど基板表面に薄膜を形成した後、乾燥、仮焼、加熱処理することを特徴とするビスマス系層状ペロブスカイト薄膜の製造方法。

【請求項4】 急速昇温加熱処理により、 $550^\circ\text{C}$ までの低温度で加熱処理することにより結晶化する請求項3記載のビスマス系層状ペロブスカイト薄膜の製造方法。

【請求項5】 請求項1記載の方法で製造される、原子配列の構造制御された $\text{Sr}:\text{Bi}:\text{Ta}$ 又は $\text{Nb}=1:2:2$ (金属原子比)の $\text{Sr}-\text{Bi}-\text{Ta}$ 又は $\text{Nb}$ 系複合アルコキシド。

【請求項6】 請求項3又は4記載のビスマス系層状ペロブスカイト薄膜を利用することを特徴とする強誘電体メモリ素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ビスマス系層状ペロブスカイト強誘電体薄膜の前駆体複合アルコキシドの調製、ビスマス系層状ペロブスカイト強誘電体薄膜の合成、及びその利用技術に関するものであり、特に、プロセスの低温化を図ることを可能とする、低温結晶化に適した前駆体複合アルコキシドの製造、当該複合アルコキシドを用いた薄膜の低温結晶化、及びその強誘電体特性を応用した利用技術に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ (SBT)、 $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ (SBN)及びそれらの固溶体( $\text{SrBi}_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_{12}$ , SBNT)のような層状ペロブスカイト化合物の薄膜は、これらの強誘電特性が、特に疲労性能に関して優れているため、安定した強誘電体メモリ素子への応用が期待されている材料であ

る(文献[1])。固溶体の $\text{SrBi}_2\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M; Ta, Nb)は、 $(\text{Bi}_2\text{O}_7)^{4-}$ の層と酸素八面体の二つの層状擬ペロブスカイト( $\text{SrM}_2\text{O}_7$ ) $^{2-}$ (M; Ta, Nb)の交互のc軸方向の積層からなるAurivillius化合物として知られている。高い自発分極は、層の平面に(a軸及びb軸方向において)平行しているが、この平面は、ペロブスカイト強誘電体におけるように、高い分極率を有することで知られるO-M-O(M; Ta, Nb)鎖を含んでいる。わずかな疲労は浅いBi及びM(M; Ta, Nb)センターでトラップされたキャリアーによる強誘電性分域の境界の弱さに原因していることが示唆されている(文献[2])。

【0003】ところで、前記層状ペロブスカイトの系にとって、ボトム電極-薄膜界面での反応は電気的性質の低下をもたらすから、処理温度は $800^\circ\text{C}$ 以下に下げられることが必要である(文献[1]~[5])。通常、非化学量論的にBi-過剰の組成物が、加熱処理の間、基板に対するBiのロスを補うために用いられている。最近の報告では、疲労現象は、組成物の作用であり、非化学量論的薄膜は化学量論的薄膜に比べて疲労を示す(文献[3])。そこで、もし前駆体の分子構造及び化学量論が制御できれば、Aurivillius化合物における $(\text{Bi}_2\text{O}_7)^{4-}$ の層と酸素八面体の2つの擬ペロブスカイト層( $\text{SrM}_2\text{O}_7$ ) $^{2-}$ の交互の積層が低温で形成され、それによって、強誘電体特性が改良される。

【0004】従来、広範のゾル-ゲル法について多くの報告があるが(文献[3]~[8])、溶媒中のビスマスアセテートの溶解性及び配位を論じた報告はただ1つだけである(文献[6])。しかしながら、層状ペロブスカイト薄膜の前駆体の構造、特に、層状ペロブスカイト薄膜の低温結晶化のための構造については報告されていない。また、これまでに、レーザーアブレーション法、MOCVD法、MOD法、ゾル-ゲル法等により薄膜化が検討されてきたが、共通してプロセスが高温を必要とすることが問題であった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは、層状ペロブスカイト薄膜の前駆体オリゴマーの分子構造を検討すると共に、前駆体から無機酸化物の構造の展開、特に、低温結晶化とその原因について検討した。本発明者らは、好適な前駆体化学及び層状ペロブスカイト薄膜のための前駆体オリゴマーの分子構造を文献に記載した(文献[4]~[10])。本発明では、アルコキシ由来の前駆体から無機酸化物の構造の展開、特に、前駆体化学と低温結晶化の間の相互関係を検討し、さらに、化学量論的薄膜の強誘電体特性を検討した。即ち、本発明者らは、プロセスの低温化を図るため、低温結晶化に適した前駆体化学を考察し、金属アルコキシドの複合化を検討すると共に、さらに、前駆体溶液化学を最適化することにより、合成した複合アルコキシドを用いて薄膜

を形成し、薄膜の結晶化と強誘電体特性を検討した結果、複合アルコキシドを合成したこと、複合アルコキシドの分子構造を明確化したこと、目的の結晶構造の副格子と同じ原子配列に構造制御できたこと、低温結晶化を可能にしたこと、結晶類似の原子配列をしたアルコキシド分子の加水分解重合反応により調製した、加熱処理前の非晶質ゲルの、結晶化に関する活性化エネルギーが小さいため、結果として結晶化が低温で進行したという事実を明確化したこと、等により、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、原子配列の構造制御された $Sr-Bi-Ta$ 又は $Nb$ 系複合アルコキシドを製造する方法を提供することを目的とする。また、本発明は、目的の薄膜の結晶構造の副格子と同じ原子配列に構造制御された $Sr-Bi-Ta$ 又は $Nb$ 系薄膜用前駆体複合アルコキシド溶液を製造する方法を提供することを目的とする。また、本発明は、上記複合アルコキシド溶液を用いて低温度でピスマス系層状ペロブスカイト薄膜を製造する方法を提供することを目的とする。また、本発明は、上記方法により製造される、原子配列の構造制御された $Sr-Bi-Ta$ 又は $Nb$ 系複合アルコキシドを提供することを目的とする。さらに、本発明は、上記ピスマス系層状ペロブスカイト薄膜を利用した強誘電体メモリ素子を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明は、以下の(1)～(6)に係るものである。

(1)  $Sr$ 金属から調製した $Sr$ アルコキシド( $Sr(OR)_2$ )をアルコール中で $Bi$ アルコキシド( $Bi(OR)_3$ )と反応させて、 $Sr-Bi$ ダブルアルコキシド $Sr[Bi(OR)_2]$ を生成させ、次いで、これを $Ta$ アルコキシド $Ta(OR)_5$ 又は $Nb$ アルコキシド $Nb(OR)_5$ と反応させることを特徴とする原子配列の構造制御された $Sr:Bi:Ta$ 又は $Nb=1:2:2$ (金属原子比)の $Sr-Bi-Ta$ 又は $Nb$ 系複合アルコキシドの製造方法。

(2) 前記の複合アルコキシドをモル比 $1/18 \sim 1/6$ の水を用いて加水分解することを特徴とする目的の薄膜の結晶構造の副格子と同じ原子配列に構造制御された $Sr-Bi-Ta$ 又は $Nb$ 系薄膜用前駆体複合アルコキシド溶液の製造方法。

(3) 前記の $Sr-Bi-Ta$ 又は $Nb$ 系複合アルコキシドの溶液又は前記の前駆体複合アルコキシド溶液を用いて、ディップコーティング又はスピンコーティングなどのコーティング法や印刷法により、金属、酸化物単結晶、セラミックス、又はガラスなど基板表面に薄膜を形成した後、乾燥、仮焼、加熱処理することを特徴とするピスマス系層状ペロブスカイト薄膜の製造方法。

(4) 急速昇温加熱処理により、 $550^\circ\text{C}$ までの低温度で加熱処理することにより結晶化する前記のピスマス系

層状ペロブスカイト薄膜の製造方法。

(5) 前記の方法で製造される、原子配列の構造制御された $Sr:Bi:Ta$ 又は $Nb=1:2:2$ (金属原子比)の $Sr-Bi-Ta$ 又は $Nb$ 系複合アルコキシド。

(6) 前記のピスマス系層状ペロブスカイト薄膜を利用することを特徴とする強誘電体メモリ素子。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において、 $Sr$ アルコキシド( $Sr(OR)_2$ )としては、例えば、 $Sr(OC_2H_5OCH_3)_2$ が、 $Bi$ アルコキシド( $Bi(OR)_3$ )としては、例えば、 $Bi(OC_2H_5)_3$ が、 $Sr-Bi$ ダブルアルコキシド $Sr[Bi(OR)_2]$ としては、例えば、 $Sr[Bi(OC_2H_5OC_2H_5)_2]$ が、 $Ta$ アルコキシド( $Ta(OR)_5$ )としては、例えば、 $Ta(OC_2H_5)_5$ が、 $Nb$ アルコキシド( $Nb(OR)_5$ )としては、例えば、 $Nb(OC_2H_5)_5$ が、それぞれ、好適なものとして例示されるが、これらに限らず、一般式 $(OR)_n$ ( $R$ :炭化水素基)で示される適宜のアルコキシドを使用することができる。また、溶媒のアルコールとしては、例えば、メトキシエタノールが好適なものとして例示されるが、これに限らず、適宜のアルコールを使用することができる。

【0009】本発明の方法は、後記する実施例に記載した反応プロセスが例示されるが、それに限らず原子配列の構造制御を可能とする、同様の反応プロセス、条件のものであれば同様に使用することができる。本発明では、調製された複合アルコキシドを水を用いて加水分解重合反応することにより、前駆体複合アルコキシド溶液を調製するが、この場合、モル比 $1/18 \sim 1/6$ の水を用いることが好ましい。次に、前記 $Sr-Bi-Ta$ 又は $Nb$ 系複合アルコキシドの溶液(前駆体複合アルコキシド溶液)を用いて、当該複合アルコキシドの薄膜を基板表面に形成するが、この場合、コーティング方法としては、例えば、ディップコーティング、スピンコーティング、印刷法などが好適なものとして例示されるが、これらに限らず、同効の方法であれば、適宜の方法を利用することができる。また、基板としては、例えば、金属、酸化物単結晶、セラミックス、ガラスなどが例示されるが、材質、形状を問わず、適宜の基板を使用することができる。

【0010】本発明で合成した複合アルコキシドは、原子配列の構造制御がなされた、新規な材料であり、とくにその分子構造については、これまで報告されていない。上記複合アルコキシドは、特に、その分子構造において、目的の薄膜の結晶構造の副格子と同じ原子配列に構造制御されていることから、当該分子の加水分解重合反応により調製した、加熱処理前の非晶質ゲルの、結晶化に関する活性エネルギーが小さいため、結果として、結晶化を低温で進行させることが可能となった。こ

れにより、結晶化開始温度は550°C以下で、しかも、700°Cまでの温度で結晶性が著しく向上することが分かった。

【0011】このように、本発明は、原子配列の構造制御された前駆体複合アルコキシドを合成し、そのアルコキシド溶液を、その目的の薄膜の結晶構造に対して、その分子構造において、最適化したこと、合成した複合アルコキシドを用いることにより薄膜の結晶化開始温度550°C以下という低温での結晶化を可能としたこと、さらに、形成した薄膜は優れた強誘電体特性を有すること、等の格別の効果を奏する新規発明を提供するものである。

#### 【0012】

【実施例】次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は当該実施例によって何ら限定されるものではない。

#### 実施例1

##### 前駆体溶液の調製

図1に前駆体溶液の調製のフローを示す。以下に示す各方法は、乾燥した不活性ガス(N<sub>2</sub>又はHe)雰囲気中で実施した。Sr(Strontium)金属をメトキシメタノール(CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、試薬等級)に溶解し、124°Cで反応させた。Bi(Bismuth)トリエトキシド(Bi(OEt)<sub>3</sub>, High Purity Chemicals Co.)をSrアルコキシド溶液にモル比2:1で加え、次いで、124°Cで2時間加熱した。

【0013】Ta(Tantalum)ペンタエトキシド(Ta(OEt)<sub>5</sub>, High Purity Chemicals Co.)、又はNb(Niobium)ペンタエトキシド(Nb(OEt)<sub>5</sub>, High Purity Chemicals Co.)をSrアルコキシドに関してモル比2:1で、Sr-Biアルコキシド溶液に加えた。次いで、溶液を78°Cで1時間複合化した。次に、メトキシエタノールに容積比1:9で希釈した脱イオン水をSr-Bi-M(M=Ta, Nb)複合アルコキシドにモル比1:18で加えた。ここで、1:9、1:6及び1:3のR値はNMR調査でも使用した。複合溶液は加水分解後、室温で1時間攪拌した。加水分解した、Sr、Bi及びMをモル比1:2:2の割合で含む複合アルコキシドの濃度は0.05Mであった。前駆体溶液は、密閉容器に保存した。

#### 【0014】前駆体の解析

<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-(Varian Gemini 300)及び<sup>119</sup>Nb-NMR分光法(NMR, 97.88MHz, Varian Unity Plus 400)、及びフーリエ変換赤外分光法(FT-IR, Nicolet Impact 400)による測定を実施し、前駆体の分子構造の決定、それらの構造の加水分解の効果の分析を行った。測定前に、前駆体溶液の、加

水分解前及び加水分解後の両者をロータリー真空ポンプを用いて50-60°Cで乾燥した。次いで、それらをFT-IR測定用に流動パラフィンで希釈し、また、NMR測定用にテトラメチルシラン(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)とトルエン(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)に希釈した。<sup>119</sup>Nb-NMR測定のために、化学シフトは重水素化したアセトニトリル(CD<sub>3</sub>CN)とテトラメチルアンモニウムヘキサクロロニオベイト((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N(NbCl<sub>6</sub>))を用いて参照した。

#### 【0015】結果

Sr(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>の<sup>1</sup>H-NMRにおいて、3.92、3.50及び3.34ppmでのシグナルは、水酸基に結合しているメチレン基の水素(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-Sr)、メチレン基(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-Sr)の水素、及び末端メチル基の水素(CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-Sr)にそれぞれ依るものである。Sr(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>の<sup>13</sup>C-NMRにおいて、77.1、61.8及び58.8ppmの三つのシグナルは、メチレン基(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-Sr)の炭素、隣りの酸素を介してSrに結合しているメチレン基の炭素(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-Sr)、及び末端のメチル基の炭素(CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-Sr)に依るものである。

【0016】Sr[Bi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の<sup>1</sup>H-NMRにおいては、4.37、3.53及び3.33ppmにシグナルが出現する。Sr[Bi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の<sup>13</sup>C-NMRでは、三つのシグナルが77.6、62.4及び58.5に出現する。Sr(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>に比べて化学シフトの多少の違いは、Sr-Bi二重アルコキシドの形成を示すものであり、水素と炭素は化学的に同等の環境にある。Sr[Bi(OEt)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>二重アルコキシドの形成及び構造についての従前の報告はこの説明と一致する(文献11))。Nb(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>の<sup>1</sup>H-NMRは、4.57、3.53及び3.29ppmにシグナルが現れる。<sup>13</sup>C-NMRは、74.5、72.7及び58.7ppmに三つのシグナルが現れる。さらに、Sr[Nb(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の<sup>1</sup>H-NMRは、4.48、3.48及び3.37ppmのシグナルからなり、<sup>13</sup>C-NMRは、75.8、69.9及び59.0ppmの三つのシグナルからなる。これらの結果は、Sr-Nb二重アルコキシドの形成を示すものである。従来、Sr[Nb(OPr)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>二重アルコキシドがSr原子に結合したふたつのNbO<sub>4</sub>八面体からなる構造を有することが報告されている(文献12))。

【0017】加水分解前のSBN前駆体の<sup>1</sup>H-NMRは、4.52、3.48及び3.37ppmにシグナルが出現する。<sup>13</sup>C-NMRでは、75.8、70.0及び59.0ppmに強いシグナルが現れ、77.6、6

2. 4及び58. 4 ppmにサテライトシグナルが現れる。興味深いことに、主要な $^1\text{H}$ 及び $^{13}\text{C}$ シグナルは、 $\text{Sr}[\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3]_2$ のシグナルにほぼ相当し、サテライトシグナルは $\text{Sr}[\text{Bi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3]_2$ のシグナルにほぼ相当する。SBN前駆体の化学シフトがオリジナルの二重アルコキシドのものと多少違うことは、SBN前駆体が $\text{Sr}-\text{O}-\text{Nb}$ 結合（即ち、 $\text{Sr}$ がふたつの $\text{NbO}_6$ 八面体に結合）及び $\text{Sr}-\text{O}-\text{Bi}$ 結合からなる複合分子であることを示す。このSBN前駆体分子における金属と酸素の配列は、SBN結晶の副格子のものと構造的に類似しているといえる。

【0018】加水分解したSBN前駆体の化学シフトは、アルコキシ基に対する水のモル比が1:18で変化しなかった。これは、加水分解-重合反応は長期安定の低分子溶液を均質に形成することを示す。沈澱がないのは、この現象を証明する。本質的に、加水分解前の分子の副格子ユニットは縮合化で交差結合した低分子種に保持される。これは低温結晶化の原因である。SBT系におけるメトキシエトキシ基の水素及び炭素の化学環境に関する同様の結果が観察された。SBN前駆体分子と同様に、SBT前駆体における金属及び酸素の配列はSBT結晶の副格子のそれと構造的に類似であるといえる。 $^{91}\text{Nb}$ は、NMRに好適な核であるので、加水分解前又は加水分解したSBN前駆体のための化学シフトを、八面体ユニットにおける $\text{Nb}$ の化学環境をさらに調べるために測定した。 $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ の $^{91}\text{Nb}$ -NMRにおいて-1240 ppm及び-1160 ppmにふたつのシグナルが現れた。これは、市販の試薬がモノマーとダイマーの混合物であることを意味する。後者は、ふたつの酸素-八面体が末端を占める構造を有することが報告されている（文献〔13〕）。

【0019】 $\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3$ の $^{91}\text{Nb}$ -NMRにおいて、モノマーのユニットにおける $\text{Nb}$ 原子の低い対称性を示す広いシグナルが、-1170 ppmに現れた。 $\text{Nb}$ アルコキシドについて $^{91}\text{Nb}$ シグナルが、リガンド置換により、広がる挙動は、従前、報告されているものと（文献〔14〕）一致する。対象的に、加水分解前のSBN前駆体の $^{91}\text{Nb}$ -NMRは、半値幅が14, 000 Hzで-1140 ppmにシャープなシグナルを現す。これは、分子中の化学的に均等な環境であるが、対称的な、八面体部位における $\text{Nb}$ 原子により説明できる。部分加水分解後のSBN前駆体の $^{91}\text{Nb}$ -NMRシグナルは、加水分解前の前駆体に一致することがいえる。さらに、参考に調製した、 $\text{Sr}[\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3]_2$ の $^{91}\text{Nb}$ -NMRにおいて、半値幅が11, 400 Hzで-1150 ppmにシグナルが観察される。化学シフトとSBN前駆体及び $\text{Sr}[\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3]_2$ の半値幅との違いは、前者における $\text{Bi}-\text{O}$ 結合の存在に依

る。特に、SBN前駆体の広いシグナルは、 $\text{Bi}-\text{O}$ 結合に依る八面体 $\text{Nb}$ 部位の対称性の低下から生じる。この結果は、 $\text{Sr}$ 原子で結合された二つの $\text{NbO}_6$ 八面体からなるユニットに $\text{Bi}-\text{O}$ 結合が挿入されたことのさらなる証拠を提供する。

【0020】さらに、層状ペロブスカイトの副格子に関する構造の類似が確認された。 $\text{Sr}[\text{Bi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3]_2$ のFT-IRスペクトルにおいて、 $\text{C}-\text{O}$ 振動によるピークは982、962、895及び837  $\text{cm}^{-1}$ に現れ、そして、 $\text{Bi}-\text{O}$ 振動及び $\text{Sr}-\text{O}$ 振動によるピークは、591、555、525及び461  $\text{cm}^{-1}$ に現れた。個々の $\text{Sr}$ アルコキシド及び $\text{Bi}$ アルコキシドに関する、後者のピークシフト（ $\text{M}-\text{O}$ 振動）は、 $\text{Sr}[\text{Bi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3]_2$ 二重アルコキシドの形成によるものである。同様のシフトが、 $\text{Sr}[\text{Bi}(\text{OEt})_3]_2$ 二重アルコキシドの形成で報告されている（文献〔11〕）。 $\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3$ のFT-IRスペクトルにおいて、 $\text{C}-\text{O}$ 振動によるピークは、981、963、922、894、827、及び790に現れ、そして $\text{M}-\text{O}$ 振動によるピークは592及び496  $\text{cm}^{-1}$ に現れた。

【0021】SBN前駆体のスペクトルにおいて、ピークは981、965、915、895、837、583、及び486  $\text{cm}^{-1}$ に現れた。SBN前駆体のスペクトルと $\text{Sr}[\text{Bi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3]_2$ 及び $\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3$ のスペクトルを比べると、583及び486  $\text{cm}^{-1}$ 周辺のピークは複合分子における $\text{M}-\text{O}$ 結合から生じる振動モードによることが示される。三つのピークを同定するために、 $\text{Nb}-\text{O}$ 振動による、590及び483  $\text{cm}^{-1}$ での吸収ピークを示す、 $\text{Sr}[\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3]_2$ を参考に比較した。NMR分析の結論として、SBN前駆体分子は、 $\text{Sr}[\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3]_2$ のように $\text{NbO}_6$ 八面体を含むものであった。同様の結果はSBT系における化学結合に関して得られた。それ故に、SBT前駆体分子は $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3]_2$ のように二つの $\text{TaO}_6$ 八面体を含んでいた。

【0022】 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ -NMR及びFT-IRの結果は、SBT及びSBN前駆体は $\text{Sr}$ 原子、及び $\text{Sr}-\text{O}-\text{Bi}$ 結合により結合された二つの $\text{MO}_6$ 八面体からなる $\text{Sr}-\text{O}-\text{M}$ （ $\text{M}$ ； $\text{Ta}$ 又は $\text{Nb}$ ）結合を含むことを示す。これらの前駆体は、構造的に同じである。さらに、 $^{91}\text{Nb}$ -NMRは、 $\text{Sr}$ 原子に結合し、そして、二つの $\text{Bi}$ 原子に結合している $\text{NbO}_6$ 八面体内の対称的な $\text{Nb}$ 部位を確認した。図2は、層状ペロブスカイト化合物の本発明に係る前駆体化学を示す。これらのSBT及びSBN前駆体の図は、SBT及びSBN結晶の副格子に一致する。さらに、サブラティス ユニットの、縮

合化により交差結合した低分子種に保持される。他に論じたように(文献[15]-(16))、これは、低温結晶化の原因である。

#### 【0023】結論

SBT及びSBN系層状ペロブスカイトの前駆体分子が、 $\text{Sr}[\text{Bi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3]$ 及び $\text{M}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3$ ( $\text{M}$ : Ta又はNb)の反応により調製された。これらの分子は、 $\text{Sr}-\text{O}-\text{M}$ 結合(即ち、Sr原子がふたつの $\text{MO}_6$ 八面体に結合)及びBi原子が $\text{MO}_6$ 八面体に結合している $\text{Sr}-\text{O}-\text{Bi}$ 結合からなる。これらの分子の金属-酸素の配列は、層状ペロブスカイト結晶の副格子に一致していた。これらの分子にモル比1:18で少量の水を添加して、均質に液化されたスピンコーティング溶液を調製した。副格子ユニットは交差結合した低分子種中に保持されている。これらの前駆体溶液から形成したゲル膜は550°C以下の温度で結晶化できた。

#### 【0024】実施例2

##### 薄膜の調製及び結晶化

熱成し、加水分解した前駆体溶液をスピンコーティングによって、薄膜をSi(100)又はPt-処理Si(Pt3000Å/Ti50Å/SiO<sub>2</sub>/Si(100))基板上に調製した。前駆体溶液は、 $\text{Sr}-\text{Bi}$ 二重メトキシエトキシドとTa/Nbエトキシドをメトキシエタノール中で反応させた後、部分加水分解して調製した。前駆体溶液の調製の詳細は、文献にも記載した(文献9)-(10))。各膜は2000rpm、80sで積層し、150°Cで乾燥し、空気中で350°Cで仮焼した。膜は、酸素中で各種の温度で加熱処理した。急速昇温加熱ユニットを用いて、薄膜ゲルを昇温速度200°C/sで所望の結晶化温度に昇温し、10分間加熱保持した。さらに、一部の薄膜を従来の加熱炉を用いて昇温速度2°C/minで加熱した。膜厚は上記処理を繰り返して増加した。

#### 【0025】薄膜の結晶化

CuK $\alpha$ 放射線により、X-線回折測定(XRD, Rigaku D/Max-II B Diffractometer)を行い、結晶相及び薄膜の結晶学的配向を決定した。加速電圧及び電流はそれぞれ50kV及び30mAとした。膜の組成は、ラザフォード後方散乱分光法(RBS, Tandetron, General Ilex)及びシュミレーションで決定した。膜厚は、偏光メータ(VASE, M-44, J. A. Woolam Co.)を用いて決定した。電気的な測定の前に、トップPt電極を電子線蒸発により形成した後、結晶化温度で加熱した。強誘電体の履歴曲線はSawyer-Towerサーキット及びデジタル シグナル アナライザー(DSA602, AFG2020, Tektronix Inc)を用いて測定した。

#### 【0026】結果

#### SBT及びSBN薄膜の低温結晶化

RBS分析により、加熱処理後のSBT及びSBN薄膜中の金属の原子比を測定したところ前駆体のものと一致した。図3は、各種温度における、急速昇温加熱処理後のPt-処理Si上のSBT薄膜のXRDプロファイルを示す。ペロブスカイト薄膜は単相であることがわかった。薄膜は550°C以下で結晶化し、700°Cまでの加熱処理で結晶サイズは増加した。低温結晶化は次のように説明される。文献(文献9)、(10))にも記載したように、SBT及びSBNの分子構造は加水分解でも保持されるので、スピン コーティングの後に形成される均質のゲルはアモルファス構造を持つ。前駆体の構造が結晶の副格子のものと類似しているため、アモルファスゲルの結晶相への転移の活性化エネルギーは低いと期待される。これは、界面を制御した、昇温による結合再配置プロセスの直接的な結果であろう。低い活性化エネルギーによる、同様のプロセスは、アルコキシド ルート由来による均質な $\text{PbTiO}_3$ の結晶化について報告されている(文献11))。また、アルコキシ由来の前駆体コントロールによる、 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ セラミックスにおける低結晶温度が報告されている(文献2))。SBT薄膜は(115)配向を示したが、これは強誘電体特性に関しては、c軸配向膜に対して好都合である。本方法により、フルオライト又はパイロクロア相は観察されなかった。これらの低温結晶化及び好適な配向は、溶液成膜(文献2)-(8))についての従来の報告に対して顕著な進展であるとみられる。

【0027】図4は、二つの異なる昇温速度で、700°Cで加熱処理した後の、Pt-処理したSi基板上のSBN薄膜のXRDパターンを示す。薄膜が単相のペロブスカイトへ変換されても、違った度合の配向を示す。昇温速度200°C/s(急速昇温加熱による)で加熱し、そして、10分加熱保持した薄膜はc軸配向を示した。対称的に、昇温速度2°C/minで加熱し、そして10分間保持した薄膜は、(115)配向を示した。この配向の昇温速度依存性はこれまで報告されていない。明らかに、低い昇温速度は、核生成及び細密充填(115)面の成長を促進する。SBN及びSBTの結晶構造が同じでも、そして、ラティス パラメーターが、SBTについて $a=b=5.512\text{Å}$ 、及び $c=25.00\text{Å}$ 、SBNについて $a=b=5.506\text{Å}$ 、及び $c=25.05\text{Å}$ (文献13)、(14))であるとしても、SBT薄膜の配向は、昇温速度に依存しない。SBT及びSBN薄膜の間の結晶学的配向の昇温速度依存性は、SBTに比べてSBNの高い耐熱性からくるものとみられる。

#### 【0028】SBT及びSBN薄膜の強誘電体特性

図5は、昇温速度200°C/sで650°C及び700°Cで加熱処理したSBT薄膜のヒステリシス曲線を示す。650°C及び700°Cで加熱処理した薄膜について印加電圧5Vにおける残留分極(2Pr)及び抗電界(E



c) はそれぞれ、 $4.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  及び  $5.6 \text{KV}/\text{cm}$ 、 $8.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  及び  $4.3 \text{KV}/\text{cm}$  であった。700°Cで加熱処理した薄膜について、さらに2Prが高く、そして、Ecが低い。薄膜は約3.0Vで飽和した。この動向は、高い結晶性と、比較的大きい結晶サイズ、及び700°Cで加熱した薄膜の高密度性によるとみられる。さらに、700°Cで加熱処理したSbT膜の疲労動向を図6に示す。印加電圧3Vで10<sup>4</sup>回のスイッチ操作で、薄膜は分極に何らの変化がみられなかった。

#### 【0029】 結論

ゲル薄膜を、アルコキシ由来前駆体溶液をスピンコーティング法により、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>処理Si基質上に形成した。薄膜は、550°C以下の温度で酸素雰囲気中で急速昇温加熱した後、結晶化して単相のSbTペロブスカイトが得られた。

#### 【0030】 References (その1)

- [1] C. A. Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott and J. F. Scott, *Nature*, 374, 627 (1995).
- [2] J. Robertson, C. W. Chen, W. L. Warren and C. D. Gutleben, *Appl. Phys. Lett.*, 69 [12] 1704 (1996).
- [3] T. Atsuki, N. Soyama, T. Yonezawa and K. Ogi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34 [9B] 5096 (1995).
- [4] Y. Ito, M. Ushikubo, S. Yokoyama, H. Matsunaga, T. Atsuki, T. Yonezawa and K. Ogi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35 [9B] 4925 (1996).
- [5] T. Hayashi, H. Takahashi and T. Hara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35 [9B] 4952 (1996).
- [6] T. J. Boyle, C. D. Buchheit, M. A. Rodriguez, H. N. Al-Shareef, B. A. Hernandez, B. Scott and J. W. Ziller, *J. Mater. Res.*, 11[9] 2274 (1996).
- [7] M. A. Rodriguez, T. J. Boyle, B. A. Hernandez, C. D. Buchheit, and M. O. Eatough, *J. Mater. Res.*, 11 [9] 2282 (1996).
- [8] I. Koiwa, T. Kanehara, J. Mita, T. Iwabuchi, T. Osaka, A. Ono and M. Maeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35 [9B] 4946 (1996).
- [9] K. W. Bagnall and D. Brown, *J. Chem. Soc.*, [9] 3021 (1964).
- [10] R. G. Kidd and H. G. Spinney, *Inorg. Chem.*, 12 [9] 1967 (1973).
- [11] S. Katayama and M. Sekine, *J. Mater. Res.*, 6 [1] 36 (1991).
- [12] S. Govil, P. N. Kapoor, R. C. Mehrotra, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 172 (1976).
- [13] D. C. Bradley and R. C. Holloway, *J. Chem. Soc. A*, 219 (1968).
- [14] W. Sakamoto, T. Yogo, K. Kikuta, K. Ogiso, A. Kawase and S. Hirano, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 [9] 22

83 (1996).

[15] K. Kato, C. Zheng, J. M. Finder, S. K. Dey, and Y. Torii, submitted to *J. Am. Ceram. Soc.*

[16] K. Kato, J. M. Finder, S. K. Dey, and Y. Torii, *Proceedings of ISIF97*, in printing.

#### References (その2)

- 1) C. A. Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott and J. F. Scott, *Nature*, 374, 627 (1995).
- 2) T. Atsuki, N. Soyama, T. Yonezawa and K. Ogi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34 [9B] 5096 (1995).
- 3) T. Noguchi, T. Hase and Y. Miyasaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35 [9B] 4900 (1996).
- 4) Y. Ito, M. Ushikubo, S. Yokoyama, H. Matsunaga, T. Atsuki, T. Yonezawa and K. Ogi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35 [9B] 4925 (1996).
- 5) T. Hayashi, H. Takahashi and T. Hara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35 [9B] 4952 (1996).
- 6) T. J. Boyle, C. D. Buchheit, M. A. Rodriguez, H. N. Al-Shareef, B. A. Hernandez, B. Scott and J. W. Ziller, *J. Mater. Res.*, 11[9] 2274 (1996).
- 7) M. A. Rodriguez, T. J. Boyle, B. A. Hernandez, C. D. Buchheit, and M. O. Eatough, *J. Mater. Res.*, 11 [9] 2282 (1996).
- 8) I. Koiwa, T. Kanehara, J. Mita, T. Iwabuchi, T. Osaka, A. Ono and M. Maeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35 [9B] 4946 (1996).
- 9) K. Kato, C. Zheng, J. M. Finder, S. K. Dey, and Y. Torii, submitted to *J. Am. Ceram. Soc.*
- 10) K. Kato, C. Zheng, S. K. Dey, and Y. Torii, *Proceedings of ISIF97*, in printing.
- 11) P. R. Coffman, C. K. Barlingay, A. Gupta and S. K. Dey, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 6, 83 (1996).
- 12) S. Katayama, I. Yoshinaga, N. Yamada and T. Nagai, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 [8] 2059 (1996).
- 13) G. A. Smolenskii, V. A. Isupov and A. L. Agranovskaya, *Sov. Phys. Solid State*, 1, 149 (1959).
- 14) G. A. Smolenskii, V. A. Isupov and A. L. Agranovskaya, *Sov. Phys. Solid State*, 3 [3] 651 (1961).

#### 【0031】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明は、Sr金屈から調製したSrアルコキシド(Sr(OR)<sub>2</sub>)をアルコール中でBiアルコキシド(Bi(OR)<sub>3</sub>)と反応させて、Si-BiダブルアルコキシドSr(Bi(OR)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を生成させ、次いで、これをTaアルコキシドTa(OR)<sub>5</sub>又はNbアルコキシドNb(OR)<sub>5</sub>と反応させることを特徴とする原子配列の構造制御されたSr:Bi:Ta又はNb=1:2:2(金屈原子比)のSr-Bi-Ta又はNb系複合アルコキシドの製造方法、等に係るものであり、本発明によれば、



原子配列の構造制御された新規Sr-Bi-Ta又はNb系複合アルコキシドが合成できること、目的の薄膜の結晶構造の副格子と同じ原子配列に構造制御された非晶質ゲルの前駆体複合アルコキシド溶液が得られること、当該前駆体複合アルコキシド溶液を用いることにより、結晶化開始温度550℃以下で基板表面に薄膜を形成できること、それにより、優れた強誘電体特性のピスマス系層状ペロブスカイト薄膜の合成プロセスの低温化が図れること、等の格別の効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 SBT及びSBN前駆体溶液の調製のフローを示す。

【図2】 層状ペロブスカイト薄膜の前駆体化学を示す。

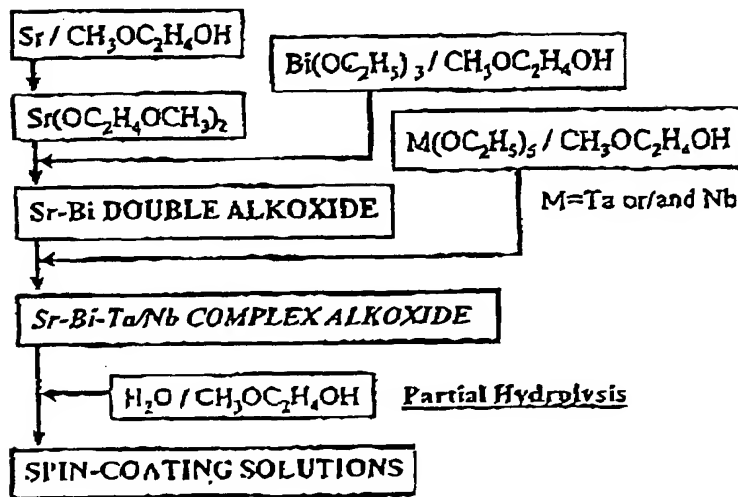
【図3】 SBT薄膜のXRDパターンを示す。

【図4】 SBN薄膜のXRDパターンを示す。

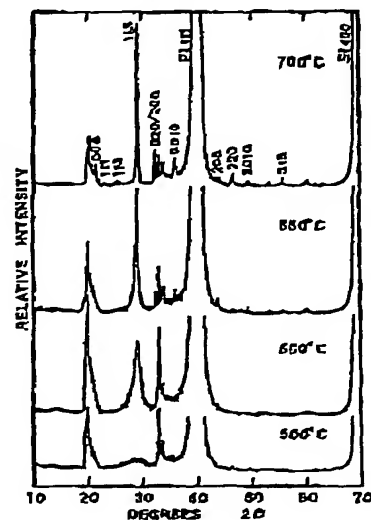
【図5】 昇温速度200℃/sで650℃及び700℃で加熱処理したSBT薄膜のヒステリシス曲線を示す。

【図6】 印加電圧3V及び周波数1MHzにおけるPt/SBT/Ptコンデンサーの疲労特性を示す。

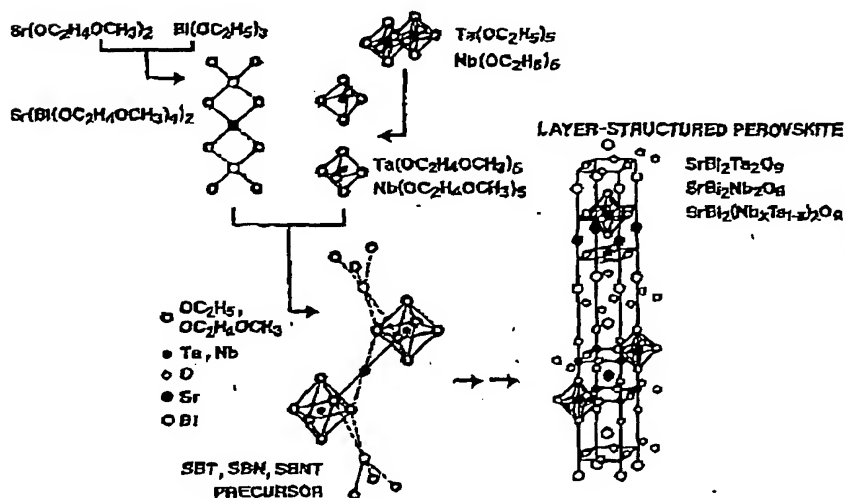
【図1】



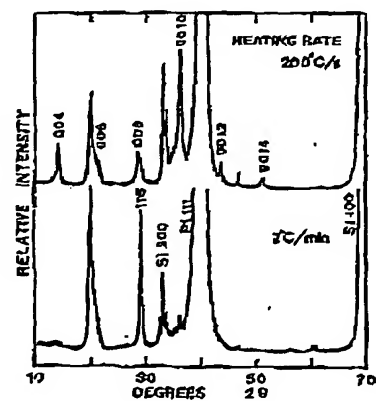
【図3】



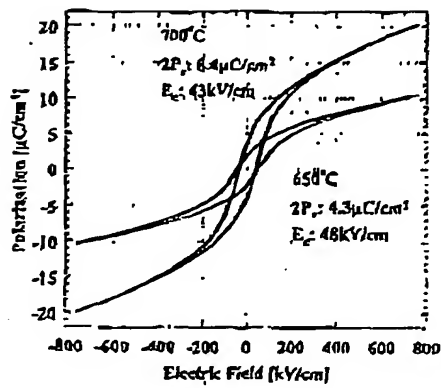
【図2】



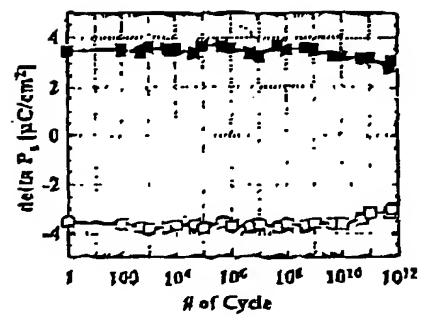
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.

H01B 3/12

識別記号

318

FI

H01B 3/12

318